

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. Oktober 2001 (18.10.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/76369 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A01N 43/12, 43/08 // (A01N 43/12, 43:707, 43:40)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/03602

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. März 2001 (29.03.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 17 881.2 11. April 2000 (11.04.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FISCHER, Reiner [DE/DE]; Nelly-Sachs-Str. 23, 40789 Monheim (DE). ERDELEN, Christoph [DE/DE]; Unterbüscherhof 15, 42799 Leichlingen (DE). BRETSCHNEIDER, Thomas [DE/DE]; Talstr. 29b, 53797 Lohmar (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ACTIVE SUBSTANCE COMBINATIONS HAVING INSECTICIDAL AND ACARICIDAL PROPERTIES

(54) Bezeichnung: WIRKSTOFFKOMBINATIONEN MIT INSEKTIZIDEN UND AKARIZIDEN EIGENSCHAFTEN

(57) Abstract: The invention relates to novel active substance combinations derived from certain cyclic keto-enols and the active substances (1) to (6) mentioned in the description. The inventive active substance combinations are characterized by their excellent insecticidal and acaricidal properties.

(57) Zusammenfassung: Die neuen Wirkstoffkombinationen aus bestimmten cyclischen Ketoenolen und den in der Beschreibung aufgeführten Wirkstoffe (1) bis (6) besitzen sehr gute insektizide und akarizide Eigenschaften.

WO 01/76369 A2

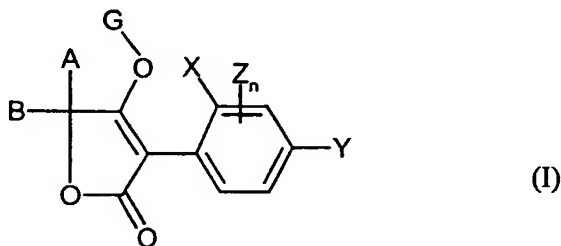
Wirkstoffkombinationen mit insektiziden und akariziden Eigenschaften

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Wirkstoffkombinationen, die aus bekannten cyclischen Ketoenole einerseits und weiteren bekannten insektiziden Wirkstoffen andererseits bestehen und sehr gut zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen wie Insekten und unerwünschten Akariden geeignet sind.

Es ist bereits bekannt, dass bestimmte cyclische Ketoenole insektizide und akarizide Eigenschaften besitzen (EP-A-528 156). In WO 95/01971, EP-A-647 637, WO 96/16061, WO 96/20196, WO 96/25395, WO 96/35664, WO 97/02243, WO 97/01535, WO 97/36868, WO 97/43275, WO 98/05638, WO 98/06721, WO 99/16748, WO 99/43649, WO 99/48869 und WO 99/55673 werden weitere Ketoenole mit insektiziden und akariziden Eigenschaften beschrieben. Die Wirksamkeit dieser Stoffe ist gut, lässt bei niedrigen Aufwandmengen in manchen Fällen zu wünschen übrig.

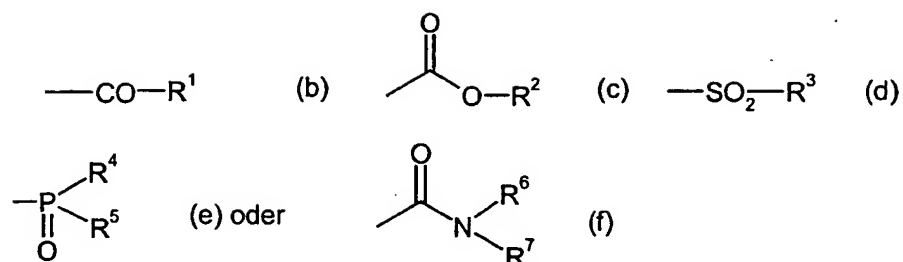
Weiterhin ist schon bekannt, dass zahlreiche Heterocyclen, Organozinn-Verbindungen, Benzoylharnstoffe und Pyrethroide insektizide und akarizide Eigenschaften besitzen (vgl. WO 93-22 297, WO 93-10 083, DE-A 2 641 343, EP-A-347 488, EP-A-210 487, US-A 3 264 177 und EP-A-234 045). Allerdings ist die Wirkung dieser Stoffe nicht immer befriedigend.

Es wurde nun gefunden, dass Verbindungen der Formel (I)



in welcher

- X für C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₃-Halogenalkyl steht,
- Y für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₃-Halogenalkyl steht,
- 5 Z für C₁-C₆-Alkyl, Halogen oder C₁-C₆-Alkoxy steht,
- n für eine Zahl von 0-3 steht,
- 10 A für Wasserstoff oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes geradketiges oder verzweigtes C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₃-C₈-Alkynyl, C₁-C₁₀-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₁₀-Alkylthio-C₂-C₈-alkyl oder Cycloalkyl mit 3-8 Ringatomen, das durch Sauerstoff und/oder Schwefel unterbrochen sein kann und jeweils gegebenenfalls durch
- 15 Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl-, C₁-C₆-Alkoxy-, C₁-C₆-Halogenalkoxy oder Nitro substituiertes Phenyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl steht,
- B für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy- C₂-C₄-alkyl steht
- 20 oder worin
- A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls durch Sauerstoff und/oder Schwefel unterbrochenen und gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl,
- 25 C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl substituierten oder gegebenenfalls benzokondensierten 3- bis 8-gliedrigen Ring bilden,
- G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen
- 30



in welchen

- 5 R^1 für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_1 - C_8 -Alkoxy- C_2 - C_8 -alkyl, C_1 - C_8 -Alkylthio- C_2 - C_8 -alkyl, C_1 - C_8 -Polyalkoxy- C_2 - C_8 -alkyl oder Cycloalkyl mit 3-8 Ringatomen, das durch Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann, steht,
- 10 für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkyl oder C_1 - C_6 -Halogenalkoxy substituiertes Phenyl steht;
- für gegebenenfalls durch Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkyl oder C_1 - C_6 -Halogenalkoxy substituiertes Phenyl- C_1 - C_6 -alkyl steht,
- 15 für jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder C_1 - C_6 -Alkyl substituiertes Pyridyl, Pyrimidyl, Thiazolyl oder Pyrazolyl steht,
- für gegebenenfalls durch Halogen und/oder C_1 - C_6 -Alkyl-substituiertes Phenoxy- C_1 - C_6 -alkyl steht,
- 20 R^2 für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_1 - C_8 -Alkoxy- C_2 - C_8 -alkyl oder C_1 - C_8 -Polyalkoxy- C_2 - C_8 -alkyl steht,
- 25 für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C_1 - C_6 -Alkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkyl-substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

R³ für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, Halogen, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

5

R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylamino, Di-(C₁-C₈)-Alkylamino, C₁-C₈-Alkylthio, C₂-C₅-Alkenylthio, C₂-C₅-Alkynylthio oder C₃-C₇-Cycloalkylthio, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

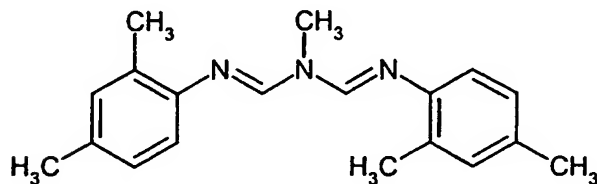
10

R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₃-C₈-Alkenyl oder C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes Benzyl steht oder zusammen für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenen 5- bis 6-gliedrigen Ring stehen, der gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl substituiert sein kann,

20

und

25 1. Amitraz

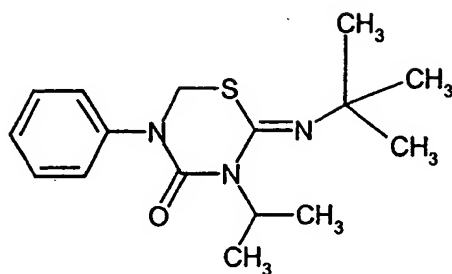


bekannt aus DE-A-2 061 132

und/oder

2. Buprofezin

5

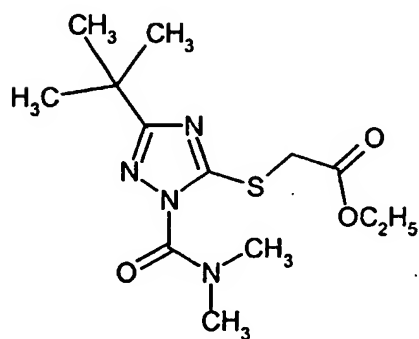


bekannt aus DE-A-2 824 126

und/oder

10

3. Triazamat

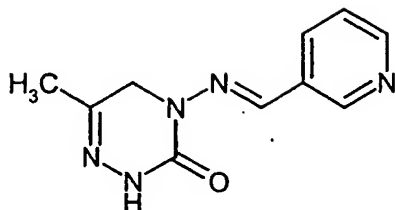


15

bekannt aus EP-A-213 718

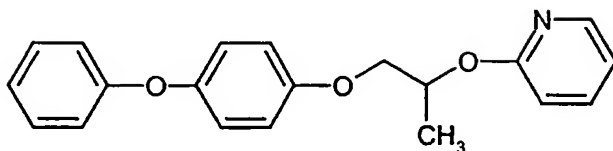
und/oder

4. Pymetrozin



5 bekannt aus EP-A-314 615 und/oder

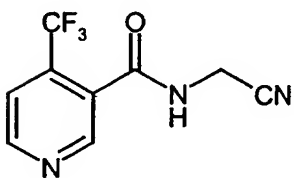
5. Pyriproxyphen



10

bekannt aus EP-A-128 648 und/oder

6. IKI 220



15

bekannt aus BCPC Conf.-Pests Dis. (2000), (Vol. 1), 59-65

sehr gute insektizide und akarizide Eigenschaften besitzen.

20

Überraschenderweise ist die insektizide und akarizide Wirkung der erfindungsge-
mäßen Wirkstoffkombination wesentlich höher als die Summe der Wirkungen der

einzelnen Wirkstoffe. Es liegt ein nicht vorhersehbarer echter synergistischer Effekt vor und nicht nur eine Wirkungsergänzung.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen enthalten neben mindestens einem
5 Wirkstoff der Formel (I) mindestens einen Wirkstoff der Verbindungen 1 bis 6.

Bevorzugt sind Wirkstoffkombinationen enthaltend Verbindungen der Formel (I)

in welcher

10

X für C₁-C₄-Alkyl, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl steht,

Y für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogen-
alkyl steht,

15

Z für C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy steht,

n für 0 oder 1 steht,

20 A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind einen ge-
sättigten gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituierten
5- bis 6-gliedrigen Ring bilden,

G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen

25



in welchen

R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl oder Cycloalkyl mit 3-7 Ringatomen, das durch 1 bis 2 Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann, steht,

5

für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl steht;

R² für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl oder C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, steht,

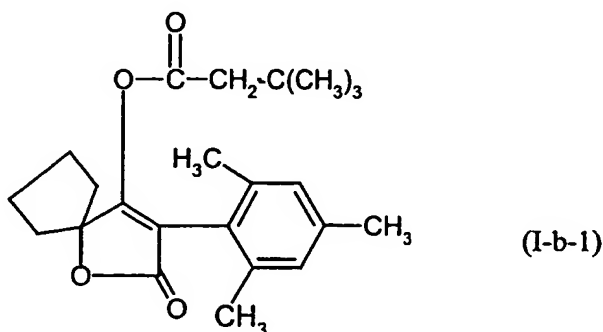
10

für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

15

und mindestens einen Wirkstoff der Verbindungen 1 bis 6.

Besonders bevorzugt sind Wirkstoffkombinationen enthaltend das Dihydrofuranon-derivat der Formel (I-b-1)



20

und mindestens einen Wirkstoff der Verbindungen 1 bis 6.

Die Wirkstoffkombinationen können darüber hinaus auch weitere fungizid, akarizid oder insektizid wirksame Zumischkomponenten enthalten.

25

Wenn die Wirkstoffe in den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen in bestimmten Gewichtsverhältnissen vorhanden sind, zeigt sich der synergistische Effekt besonders deutlich. Jedoch können die Gewichtsverhältnisse der Wirkstoffe in den Wirkstoffkombinationen in einem relativ großen Bereich variiert werden. Im allgemeinen enthalten die erfindungsgemäßen Kombinationen Wirkstoffe der Formel (I) und den Mischpartner in den in der nachfolgenden Tabelle angegeben bevorzugten und besonders bevorzugten Mischungsverhältnissen:

- 10 * die Mischungsverhältnisse basieren auf Gewichtsverhältnissen. Das Verhältnis ist zu verstehen als Wirkstoff der Formel (I):Mischpartner

Mischpartner	bevorzugtes Mischungsverhältnis	besonders bevorzugtes Mischungsverhältnis
Amitraz	5:1 bis 1:20	1:1 bis 1:10
Buprofezin	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
Pymetrozin	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
Pyriproxyphen	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
Triazamat	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
IKI 220	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eignen sich zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, vorzugsweise Arthropoden und Nematoden, insbesondere Insekten und Spinnentieren, die in der Landwirtschaft, der Tiergesundheit in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

20

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*.

- Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera* spp..
- Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigera* *immaculata*.
- Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.
- Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.
- 5 Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus* spp., *Schistocerca gregaria*.
- Aus der Ordnung der Blattaria z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*.
- Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.
- 10 Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes* spp..
- Aus der Ordnung der Phthiraptera z.B. *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Trichodectes* spp., *Damalinia* spp..
- Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*, *Thrips palmi*, *Frankliniella occidentalis*.
- 15 Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp.
- Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Aphis fabae*, *Aphis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp.
- 20 Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella xylostella*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp., *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura*
- 25
- 30

fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana, Cnaphalocerus spp., Oulema oryzae.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni,
5 Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus
10 hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica, Lissorhoptrus oryzophilus.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.

15 Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata,
20 Dacus oleae, Tipula paludosa, Hylemyia spp., Liriomyza spp..

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp..

Aus der Klasse der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans, Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptura oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma
25 spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp., Hemitarsonemus spp., Brevipalpus spp..

Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören z.B. Pratylenchus spp., Radopholus
30 similis, Ditylenchus dipsaci, Tylenchulus semipenetrans, Heterodera spp., Globodera

spp., Meloidogyne spp., Aphelenchoides spp., Longidorus spp., Xiphinema spp., Trichodorus spp., Bursaphelenchus spp..

5 Die Wirkstoffkombinationen können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

10 Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumzeugenden Mitteln.

15 Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, 20 wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

25 Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:
z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte 30 natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organi-

schem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Einweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in
5 Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden,
10 wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyanin-
15 farbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.
20

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können in handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien,
25 Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a.

30 Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können ferner beim Einsatz als Insektizide in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen.

5 Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne daß der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muß.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der

10 Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

15 Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnen sich die Wirkstoffkombinationen durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekalkten Unterlagen aus.

20 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räudemilben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge und Flöhe. Zu diesen Parasiten gehören:

25 Aus der Ordnung der Anoplurida z.B. Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp., Phtirus spp., Solenopotes spp..

Aus der Ordnung der Mallophagida und den Unterordnungen Amblycerina sowie Ischnocerina z.B. Trimenopon spp., Menopon spp., Trinoton spp., Bovicola spp., Werneckiella spp., Lepikentron spp., Damalina spp., Trichodectes spp., Felicola spp..

30 Aus der Ordnung Diptera und den Unterordnungen Nematocera sowie Brachycerina z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Simulium spp., Eusimulium spp.,

- Phlebotomus spp., Lutzomyia spp., Culicoides spp., Chrysops spp., Hybomitra spp.,
Atylotus spp., Tabanus spp., Haematopota spp., Philipomyia spp., Braula spp.,
Musca spp., Hydrotaea spp., Stomoxys spp., Haematobia spp., Morellia spp., Fannia
spp., Glossina spp., Calliphora spp., Lucilia spp., Chrysomyia spp., Wohlfahrtia spp.,
5 Sarcophaga spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Gasterophilus spp., Hippobosca
spp., Lipoptena spp., Melophagus spp..
- Aus der Ordnung der Siphonapterida z.B. Pulex spp., Ctenocephalides spp.,
Xenopsylla spp., Ceratophyllus spp..
- Aus der Ordnung der Heteropterida z.B. Cimex spp., Triatoma spp., Rhodnius spp.,
10 Panstrongylus spp..
- Aus der Ordnung der Blattarida z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Blattella
germanica, Supella spp..
- Aus der Unterklasse der Acaria (Acarida) und den Ordnungen der Meta- sowie
Mesostigmata z.B. Argas spp., Ornithodoros spp., Otobius spp., Ixodes spp., Ambly-
omma spp., Boophilus spp., Dermacentor spp., Haemophysalis spp., Hyalomma spp.,
15 Rhipicephalus spp., Dermanyssus spp., Raillietia spp., Pneumonyssus spp., Stern-
ostoma spp., Varroa spp..
- Aus der Ordnung der Actinedida (Prostigmata) und Acaridida (Astigmata) z.B. Aca-
rapis spp., Cheyletiella spp., Ornithocheyletia spp., Myobia spp., Psorergates spp.,
20 Demodex spp., Trombicula spp., Listrophorus spp., Acarus spp., Tyrophagus spp.,
Caloglyphus spp., Hypodectes spp., Pterolichus spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp.,
Otodectes spp., Sarcoptes spp., Notoedres spp., Knemidocoptes spp., Cytodites spp.,
Laminosioptes spp..
- 25 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eignen sich auch zur Bekämpfung
von Arthropoden, die landwirtschaftliche Nutztiere, wie z.B. Rinder, Schafe, Ziegen,
Pferde, Schweine, Esel, Kamele, Büffel, Kaninchen, Hühner, Puten, Enten, Gänse,
Bienen, sonstige Haustiere wie z.B. Hunde, Katzen, Stubenvögel, Aquarienfische
sowie sogenannte Versuchstiere, wie z.B. Hamster, Meerschweinchen, Ratten und
30 Mäuse befallen. Durch die Bekämpfung dieser Arthropoden sollen Todesfälle und
Leistungsminderungen (bei Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.) ver-

mindert werden, so daß durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung möglich ist.

5 Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise durch enterale Verabreichung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Drenchen, Granulaten, Pasten, Boli, des feed-through-Verfahrens, von Zäpfchen, durch parenterale Verabreichung, wie zum Beispiel durch Injektionen (intramuskulär, subcutan, intravenös, intraperitoneal u.a.), Implantate, durch nasale Applikation, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens oder Badens (Dippen), Sprühens (Spray), Aufgießens (Pour-on und Spot-on), des Waschens, des Einpuderns sowie mit Hilfe von wirkstoffhaltigen Formkörpern, wie Halsbändern, Ohrmarken, Schwanzmarken, Gliedmaßenbändern, Halftern, Markierungsvorrichtungen usw.

15 Bei der Anwendung für Vieh, Geflügel, Haustiere etc. kann man die Wirkstoffkombinationen als Formulierungen (beispielsweise Pulver, Emulsionen, fließfähige Mittel), die die Wirkstoffe in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% enthalten, direkt oder nach 100 bis 10 000-facher Verdünnung anwenden oder sie als chemisches Bad verwenden.

20 Außerdem wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eine hohe insektizide Wirkung gegen Insekten zeigen, die technische Materialien zerstören.

25 Beispielhaft und vorzugsweise - ohne jedoch zu limitieren - seien die folgenden Insekten genannt:

Käfer wie

Hylotrupes bajulus, Chlorophorus pilosis, Anobium punctatum, Xestobium rufovillosum, Ptilinus pecticornis, Dendrobium pertinex, Ernobius mollis, Priobium carpinii,
30 Lyctus brunneus, Lyctus africanus, Lyctus planicollis, Lyctus linearis, Lyctus pubescens, Trogoxylon aequale, Minthes rugicollis, Xyleborus spec. Trypodendron spec.

Apate monachus, *Bostrychus capucins*, *Heterobostrychus brunneus*, *Sinoxylon spec.*
Dinoderus minutus.

Hautflügler wie

Sirex juvencus, *Urocerus gigas*, *Urocerus gigas taignus*, *Urocerus augur*.

5 Termiten wie

Kaloterme flavicollis, *Cryptotermes brevis*, *Heterotermes indicola*, *Reticulitermes flavipes*, *Reticulitermes santonensis*, *Reticulitermes lucifugus*, *Mastotermes darwiniensis*, *Zootermopsis nevadensis*, *Coptotermes formosanus*.

Borstenschwänze wie *Lepisma saccharina*.

10

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen, wie vorzugsweise Kunststoffe, Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Holzverarbeitungsprodukte und Anstrichmittel.

15 Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem vor Insektenbefall zu schützenden Material um Holz und Holzverarbeitungsprodukte.

Unter Holz und Holzverarbeitungsprodukten, welche durch das erfindungsgemäße Mittel bzw. dieses enthaltende Mischungen geschützt werden kann, ist beispielhaft zu verstehen:

20

Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzverkleidungen, Holzfenster und -türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte, die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.

25

Die Wirkstoffkombinationen können als solche, in Form von Konzentraten oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulver, Granulate, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pasten angewendet werden.

30 Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit mindestens einem Lösungs- bzw.

Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittels, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.

- 5 Die zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen verwendeten insektiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den erfindungsgemäßen Wirkstoff in einer Konzentration von 0,0001 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 60 Gew.-%.

- 10 Die Menge der eingesetzten Mittel bzw. Konzentrate ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen ist es jedoch ausreichend 0,0001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, des Wirkstoffs, bezogen auf das zu schützende Material, einzusetzen.

- 15 Als Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel dient ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder ölartiges schwer flüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und gegebenenfalls einen Emulgator und/oder Netzmittel.

- 20 Als organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise ölige oder ölartige Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, eingesetzt. Als derartige schwerflüchtige, wasserunlösliche, ölige und ölartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle oder deren Aromatenfraktionen oder mineralöhlhaltige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Petroleum und/oder Alkylbenzol verwendet.
- 25

- Vorteilhaft gelangen Mineralöle mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Testbenzin mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Spindelöl mit einem Siedebereich von 250 bis 350°C, Petroleum bzw. Aromaten vom Siedebereich von 160 bis 280°C, Terpentinöl und dgl. zum Einsatz.
- 30

In einer bevorzugten Ausführungsform werden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 210°C oder hochsiedende Gemische von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 180 bis 220°C und/oder Spindeöl und/oder Monochlornaphthalin, vorzugsweise α -Monochlornaphthalin, verwendet.

Die organischen schwerflüchtigen öligen oder ölartigen Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, können teilweise durch leicht oder mittelflüchtige organisch-chemische Lösungsmittel ersetzt werden, mit der Maßgabe, daß das Lösungsmittelgemisch ebenfalls eine Verdunstungszahl über 35 und einen Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, aufweist und daß das Gemisch in diesem Lösungsmittelgemisch löslich oder emulgierbar ist.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisches oder ein aliphatisches polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ersetzt. Vorzugsweise gelangen Hydroxyl- und/oder Ester- und/oder Ethergruppen enthaltende aliphatische organisch-chemische Lösungsmittel wie beispielsweise Glycolether, Ester oder dgl. zur Anwendung.

Als organisch-chemische Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die an sich bekannten wasserverdünnbaren und/oder in den eingesetzten organisch-chemischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergier- bzw. emulgierbaren Kunstharze und/oder bindende trocknende Öle, insbesondere Bindemittel bestehend aus oder enthaltend ein Acrylatharz, ein Vinylharz, z.B. Polyvinylacetat, Polyesterharz, Polykondensations- oder Polyadditionsharz, Polyurethanharz, Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz, Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz wie Inden-Cumaronharz, Siliconharz, trocknende pflanzliche und/oder trocknende Öle und/oder physi-

kalisch trocknende Bindemittel auf der Basis eines Natur- und/oder Kunstharzes verwendet.

5 Das als Bindemittel verwendete Kunstharz kann in Form einer Emulsion, Dispersion oder Lösung, eingesetzt werden. Als Bindemittel können auch Bitumen oder bituminöse Substanzen bis zu 10 Gew.-%, verwendet werden. Zusätzlich können an sich bekannte Farbstoffe, Pigmente, wasserabweisende Mittel, Geruchskorrigentien und Inhibitoren bzw. Korrosionsschutzmittel und dgl. eingesetzt werden.

10 Bevorzugt ist gemäß der Erfindung als organisch-chemische Bindemittel mindestens ein Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl im Mittel oder im Konzentrat enthalten. Bevorzugt werden gemäß der Erfindung Alkydharze mit einem Ölgehalt von mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 68 Gew.-%, verwendet.

15 Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel(gemisch) oder ein Weichmacher(gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. Ausfällen vorbeugen. Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30 % des Bindemittels (bezogen auf 20 100 % des eingesetzten Bindemittels).

Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie Dibutyl-, Dioctyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat 25 oder Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.

Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z.B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylenbenzophenon.

30

Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt insbesondere auch Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der oben genannten organisch-chemischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.

- 5 Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z.B. Vakuum, Doppelvakuum oder Druckverfahren, erzielt.

Zugleich können die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen zum Schutz vor Bewuchs von Gegenständen, insbesondere von Schiffskörpern, Sieben, Netzen,
10 Bauwerken, Kaianlagen und Signalanlagen, welche mit See- oder Brackwasser in Verbindung kommen, eingesetzt werden.

Bewuchs durch sessile Oligochaeten, wie Kalkröhrenwürmer sowie durch Muscheln und Arten der Gruppe Ledamorphia (Entenmuscheln), wie verschiedene Lepas- und
15 Scalpellum-Arten, oder durch Arten der Gruppe Balanomorphia (Seepocken), wie Balanus- oder Pollicipes-Species, erhöht den Reibungswiderstand von Schiffen und führt in der Folge durch erhöhten Energieverbrauch und darüber hinaus durch häufige Trockendockaufenthalte zu einer deutlichen Steigerung der Betriebskosten.

20 Neben dem Bewuchs durch Algen, beispielsweise Ectocarpus sp. und Ceramium sp., kommt insbesondere dem Bewuchs durch sessile Entomostraken-Gruppen, welche unter dem Namen Cirripedia (Rankenflußkrebse) zusammengefaßt werden, besondere Bedeutung zu.

25 Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eine hervorragende Antifouling (Antibewuchs)-Wirkung aufweisen.

Durch Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen kann auf den Einsatz von Schwermetallen wie z.B. in Bis(trialkylzinn)-sulfiden, Tri-*n*-butylzinnlaurat, Tri-*n*-butylzinnchlorid, Kupfer(I)-oxid, Triethylzinnchlorid, Tri-*n*-butyl(2-phenyl-4-
30 chlorphenoxy)-zinn, Tributylzinnoxid, Molybdändisulfid, Antimonoxid, polymerem

Butyltitanat, Phenyl-(bispyridin)-wismutchlorid, Tri-*n*-butylzinnfluorid, Mangan-ethylenbisthiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisthiocarbamat, Zink- und Kupfersalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Bisdimethyldithiocarbamoylzink-ethylenbisthiocarbamat, Zinkoxid, Kupfer(I)-ethylen-bisdithiocarbamat, Kupferthio-
5 cyanat, Kupfernaphthenat und Tributylzinnhalogeniden verzichtet werden oder die Konzentration dieser Verbindungen entscheidend reduziert werden.

Die anwendungsfertigen Antifoulingfarben können gegebenenfalls noch andere Wirkstoffe, vorzugsweise Algizide, Fungizide, Herbizide, Molluskizide bzw. andere
10 Antifouling-Wirkstoffe enthalten.

Als Kombinationspartner für die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel eignen sich vorzugsweise:

15 Algizide wie
2-*tert*.-Butylamino-4-cyclopropylamino-6-methylthio-1,3,5-triazin, Dichlorophen, Diuron, Endothal, Fentinacetat, Isoproturon, Methabenzthiazuron, Oxyfluorfen, Quinoclamine und Terbutryn;

20 Fungizide wie
Benzo[*b*]thiophencarbonsäurecyclohexylamid-S,S-dioxid, Dichlofluanid, Fluorfolpet, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamat, Tolyfluanid und Azole wie
Azaconazole, Cyproconazole, Epoxyconazole, Hexaconazole, Metconazole, Propi-
conazole und Tebuconazole;

25 Molluskizide wie
Fentinacetat, Metaldehyd, Methiocarb, Niclosamid, Thiodicarb und Trimethacarb;

oder herkömmliche Antifouling-Wirkstoffe wie
30 4,5-Dichlor-2-octyl-4-isothiazolin-3-on, Diiodmethylparatrylsulfon, 2-(N,N-Dimethylthiocarbamoylthio)-5-nitrothiazyl, Kalium-, Kupfer-, Natrium- und Zinksalze

von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Pyridin-triphenylboran, Tetrabutyl-distannoxan, 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridin, 2,4,5,6-Tetrachloroisophthalonitril, Tetramethylthiuramdisulfid und 2,4,6-Trichlorphenylmaleinimid.

- 5 Die verwendeten Antifouling-Mittel enthalten die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen in einer Konzentration von 0,001 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 20 Gew.-%.

- 10 Die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel enthalten desweiteren die üblichen Bestandteile wie z.B. in Ungerer, *Chem. Ind.* 1985, 37, 730-732 und Williams, *Antifouling Marine Coatings*, Noyes, Park Ridge, 1973 beschrieben.

Antifouling-Anstrichmittel enthalten neben den algiziden, fungiziden, molluskiziden und erfindungsgemäßen insektiziden Wirkstoffen insbesondere Bindemittel.

15

- Beispiele für anerkannte Bindemittel sind Polyvinylchlorid in einem Lösungsmittelsystem, chlorierter Kautschuk in einem Lösungsmittelsystem, Acrylharze in einem Lösungsmittelsystem insbesondere in einem wäßrigen System, Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymer-Systeme in Form wäßriger Dispersionen oder in Form von organischen Lösungsmittelsystemen, Butadien/Styrol/Acrylnitril-Kautschuke, trocknende Öle, wie Leinsamenöl, Harzester oder modifizierte Hartharze in Kombination mit Teer oder Bitumina, Asphalt sowie Epoxyverbindungen, geringe Mengen Chlorkautschuk, chloriertes Polypropylen und Vinylharze.
- 20

- 25 Gegebenenfalls enthalten Anstrichmittel auch anorganische Pigmente, organische Pigmente oder Farbstoffe, welche vorzugsweise in Seewasser unlöslich sind. Ferner können Anstrichmittel Materialien, wie Kolophonium enthalten, um eine gesteuerte Freisetzung der Wirkstoffe zu ermöglichen. Die Anstriche können ferner Weichmacher, die rheologischen Eigenschaften beeinflussende Modifizierungsmittel sowie
- 30 andere herkömmliche Bestandteile enthalten. Auch in Self-Polishing-Antifouling-

Systemen können die erfindungsgemäßen Verbindungen oder die oben genannten Mischungen eingearbeitet werden.

- Die Wirkstoffkombinationen eignen sich auch zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten, Spinnentieren und Milben, die in geschlossenen Räumen, wie beispielsweise Wohnungen, Fabrikhallen, Büros, Fahrzeugkabinen u.ä. vorkommen. Sie können zur Bekämpfung dieser Schädlinge in Haushaltsinsektizid-Produkten verwendet werden. Sie sind gegen sensible und resistente Arten sowie gegen alle Entwicklungsstadien wirksam. Zu diesen Schädlingen gehören:
- 5 Aus der Ordnung der Scorpionidea z.B. *Buthus occitanus*.
Aus der Ordnung der Acarina z.B. *Argas persicus*, *Argas reflexus*, *Bryobia* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Glyciphagus domesticus*, *Ornithodoros moubat*, *Rhipicephalus sanguineus*, *Trombicula alfreddugesi*, *Neutrombicula autumnalis*, *Dermatophagoides pteronissimus*, *Dermatophagoides forinae*.
- 10 Aus der Ordnung der Araneae z.B. *Aviculariidae*, *Araneidae*.
Aus der Ordnung der Opiliones z.B. *Pseudoscorpiones chelifer*, *Pseudoscorpiones cheiridium*, *Opiliones phalangium*.
Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Porcellio scaber*.
Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*, *Polydesmus* spp..
- 20 Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus* spp..
Aus der Ordnung der Zygentoma z.B. *Ctenolepisma* spp., *Lepisma saccharina*, *Lepismodes inquilinus*.
Aus der Ordnung der Blattaria z.B. *Blatta orientalis*, *Blattella germanica*, *Blattella asahinai*, *Leucophaea maderae*, *Panchlora* spp., *Parcoblatta* spp., *Periplaneta australasiae*, *Periplaneta americana*, *Periplaneta brunnea*, *Periplaneta fuliginosa*,
25 *Supella longipalpa*.
Aus der Ordnung der Saltatoria z.B. *Acheta domesticus*.
Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.
Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Kaloterms* spp., *Reticulitermes* spp.
- 30 Aus der Ordnung der Psocoptera z.B. *Lepinatus* spp., *Liposcelis* spp.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anthrenus spp., Attagenus spp., Dermestes spp., Latheticus oryzae, Necrobia spp., Ptinus spp., Rhizopertha dominica, Sitophilus granarius, Sitophilus oryzae, Sitophilus zeamais, Stegobium paniceum.

- 5 Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes aegypti, Aedes albopictus, Aedes taeniorhynchus, Anopheles spp., Calliphora erythrocephala, Chrysozona pluvialis, Culex quinquefasciatus, Culex pipiens, Culex tarsalis, Drosophila spp., Fannia canicularis, Musca domestica, Phlebotomus spp., Sarcophaga carnaria, Simulium spp., Stomoxys calcitrans, Tipula paludosa.

- 10 Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Achroia grisella, Galleria mellonella, Plodia interpunctella, Tinea cloacella, Tinea pellionella, Tineola bisselliella.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Ctenocephalides canis, Ctenocephalides felis, Pulex irritans, Tunga penetrans, Xenopsylla cheopis.

- 15 Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Camponotus herculeanus, Lasius fuliginosus, Lasius niger, Lasius umbratus, Monomorium pharaonis, Paravespula spp., Tetramorium caespitum.

Aus der Ordnung der Anoplura z.B. Pediculus humanus capitis, Pediculus humanus corporis, Phthirus pubis.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Cimex hemipterus, Cimex lectularius, Rhodinus prolixus, Triatoma infestans.

- 20 Die Anwendung erfolgt in Aerosolen, drucklosen Sprühmitteln, z.B. Pump- und Zerstäubersprays, Nebelautomaten, Foggern, Schäumen, Gelen, Verdampferprodukten mit Verdampferplättchen aus Cellulose oder Kunststoff, Flüssigverdampfern, Gel- und Membranverdampfern, propellergetriebenen Verdampfern, energielosen bzw. passiven Verdampfungssystemen, Mottenpapieren, Mottensäcken und Mottengelen, als Granulate oder Stäube, in Streuködem oder Köderstationen.
- 25

- Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die
- 30 durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechno-

- logische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaeren oder nicht schützbaeren Pflanzensorten, wie Spross, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft, Blätter, Nadeln, Stengel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.
- 10 Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.
- 15 Die gute insektizide und akarizide Wirkung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor. Während die einzelnen Wirkstoffe in der Wirkung Schwächen aufweisen, zeigen die Kombinationen eine Wirkung, die über eine einfache Wirkungssummierung hinausgeht.
- 20 Ein synergistischer Effekt liegt bei Insektiziden und Akariziden immer dann vor, wenn die Wirkung der Wirkstoffkombinationen größer ist als die Summe der Wirkungen der einzeln applizierten Wirkstoffe.
- 25 Die zu erwartende Wirkung für eine gegebene Kombination zweier Wirkstoffe kann nach S.R. Colby, Weeds 15 (1967), 20-22) wie folgt berechnet werden:

Wenn

5 X den Abtötungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffes A in einer Aufwandmenge von m g/ha oder in einer Konzentration von m ppm bedeutet,

10 Y den Abtötungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffes B in einer Aufwandmenge von n g/ha oder in einer Konzentration von n ppm bedeutet und

E den Abtötungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Wirkstoffe A und B in Aufwandmengen von m und n g/ha oder in einer Konzentration von m und n ppm bedeutet,

15 dann ist

$$E = X + Y - \frac{X \cdot Y}{100}$$

20 Ist der tatsächliche insektizide Abtötungsgrad größer als berechnet, so ist die Kombination in ihrer Abtötung überadditiv, d.h. es liegt ein synergistischer Effekt vor. In diesem Fall muß der tatsächlich beobachtete Abtötungsgrad größer sein als der aus der oben angeführten Formel errechnete Wert für den erwarteten Abtötungsgrad (E).

25 Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Wirkstoffkombinationen gemäß vorliegender Anmeldung eine synergistisch verstärkte Wirksamkeit im Vergleich zu den einzelnen angewendeten Wirkstoffen.

Anwendungsbeispiele**Bemisia-Test**

- 5 Lösungsmittel: 7,5 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 2,5 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschten Konzentrationen.

15 Baumwollpflanzen (*Gossypium hirsutum*), die von Eiern, Larven und Puparien der Weißen Fliege *Bemisia tabaci* befallen sind, werden in eine Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration getaucht.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Tiere abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Tiere abgetötet wurden.

Tabelle 1

pflanzenschädigende Insekten

Bemisia-Test

5

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 10 ^d
Bsp. (I-b-1)	4	0
Pymetrozin	4	0
Bsp. (I-b-1) + Pymetrozin (1:1)	4 + 4	$\frac{\text{gef.}^*}{90} \quad \frac{\text{ber.}^{**}}{0}$

* gef. = gefundene Wirkung

** ber. = nach der Colby-Formel berechnete Wirkung

10

Tabelle 2

pflanzenschädigende Insekten

Bemisia-Test

15

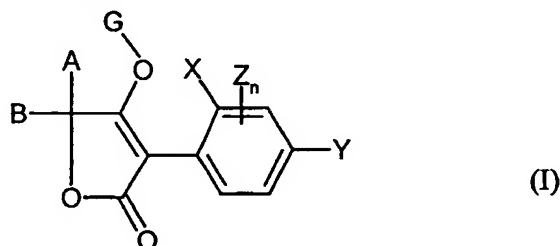
Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 10 ^d
Bsp. (I-b-1)	20	80
Pyriproxiphen	20	0
Bsp. (I-b-1) + Pyriproxiphen (1:1) Erfindungsgemäß	20 + 20	$\frac{\text{gef.}^*}{100} \quad \frac{\text{ber.}^{**}}{80}$

* gef. = gefundene Wirkung

** ber. = nach der Colby-Formel berechnete Wirkung

Patentansprüche

1. Mittel zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, enthaltend Mischungen aus Verbindungen der Formel I



in welcher

X für C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₃-Halogenalkyl steht,

Y für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₃-Halogenalkyl steht,

Z für C₁-C₆-Alkyl, Halogen oder C₁-C₆-Alkoxy steht,

n für eine Zahl von 0-3 steht,

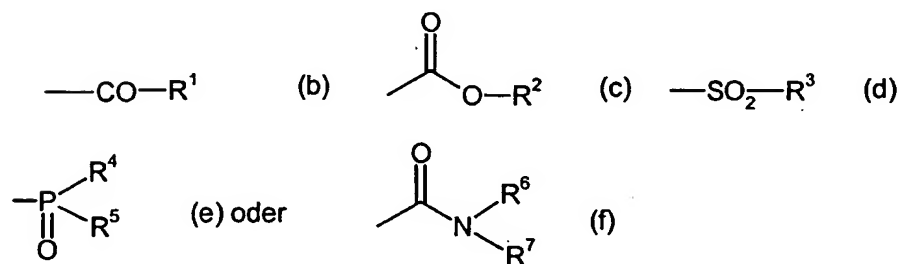
A für Wasserstoff oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₃-C₈-Alkynyl, C₁-C₁₀-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₁₀-Alkylthio-C₂-C₈-alkyl oder Cycloalkyl mit 3-8 Ringatomen, das durch Sauerstoff und/oder Schwefel unterbrochen sein kann und jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl-, C₁-C₆-Alkoxy-, C₁-C₆-Halogenalkoxy oder Nitro substituiertes Phenyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl steht,

B für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy- C₂-C₄-alkyl steht

oder worin

5 A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind
einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls durch Sauerstoff
und/oder Schwefel unterbrochenen und gegebenenfalls durch Halogen,
C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogen-
alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl
10 substituierten oder gegebenenfalls benzokondensierten 3- bis 8-
gliedrigen Ring bilden,

G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen



15 in welchen

R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl,
C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Alkylthio-C₂-C₈-
20 alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl oder Cycloalkyl mit 3-8 Ring-
atomen, das durch Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen
sein kann, steht,

für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-
25 Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituier-
tes Phenyl steht;

für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl-C₁-C₆-alkyl steht,

5 für jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes Pyridyl, Pyrimidyl, Thiazolyl oder Pyrazolyl steht,

für gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₆-Alkyl-substituiertes Phenoxy-C₁-C₆-alkyl steht,

10

R² für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl oder C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl steht,

15 für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₆-Halogenalkyl substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

20 R³ für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, Halogen, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

25 R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylamino, Di-(C₁-C₈)-Alkylamino, C₁-C₈-Alkylthio, C₂-C₅-Alkenylthio, C₂-C₅-Alkynylthio oder C₃-C₇-Cycloalkylthio, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

30

5 R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₃-C₈-Alkenyl oder C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes Benzyl steht oder zusammen für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenen 5- bis 6-gliedrigen Ring stehen, der gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl substituiert sein kann,

10

und mindestens eine der nachfolgenden Verbindungen

Amitraz

Buprofezin

Pymetrozin

Pyriproxyphen

Triazamat

IKI 220

2. Mittel gemäß Anspruch 1 enthaltend Verbindungen der Formel (I)

in welcher

5 X für C₁-C₄-Alkyl, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl steht,

Y für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl steht,

10

Z für C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy steht,

n für 0 oder 1 steht,

15

A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind einen gesättigten gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituierten 5- bis 6-gliedrigen Ring bilden,

G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen

20



in welchen

25

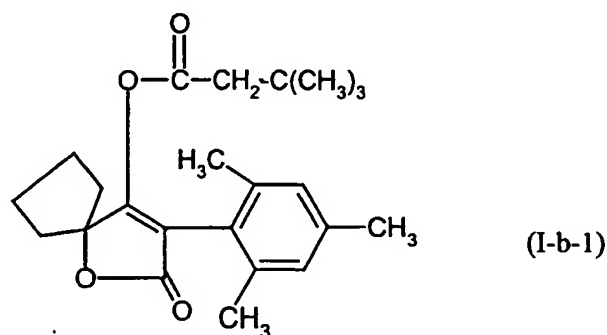
R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl oder Cycloalkyl mit 3-7 Ringatomen, das durch 1 bis 2 Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann, steht,

für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl steht;

- 5 R² für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl oder C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, steht,

10 für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl oder Benzyl steht.

3. Mittel gemäß Anspruch 1 enthaltend die Verbindung der Formel (I-b-1)



15

4. Verwendung von Mischungen, wie in Anspruch 1, 2 und 3 definiert, zur Bekämpfung tierischer Schädlinge.
5. Verfahren zur Bekämpfung tierischer Schädlinge, dadurch gekennzeichnet, dass man Mischungen, wie in Anspruch 1, 2 und 3 definiert, auf tierische Schädlinge und/oder deren Lebensraum einwirken lässt.
- 20 6. Verfahren zur Herstellung insektizider und akarizider Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass man Mischungen, wie in Anspruch 1, 2 und 3 definiert, mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.
- 25